

Process for the preparation of thermoplastic fibres.

Patent Number: ☐ EP0360358, A3, B1 # 3
Publication date: 1990-03-28
Inventor(s): VAN BREEN ADRIAAN WOUTER; VAN DEURSEN JOSEPHUS HUBERTUS;
WETSER FRANCISCUS IGNATIUS MAR
Applicant(s):: SHELL INT RESEARCH (NL)
Requested
Patent: ☐ JP2112413
Application
Number: EP19890202389 19890921
Priority Number
(s): GB19880022349 19880922
IPC
Classification: D01F6/30
EC
Classification: D01F6/30, C08G67/02
Equivalents: AU4158989, AU615338, BR8904721, CA1332642, CN1031075B, CN1041405,
DE68904025D, DE68904025T, ES2036335T, JP2763932B2, KR133856,
☐ US5045258

Abstract

A process for the preparation of thermoplastic fibres which comprises: a) spinning a solution of an alternating copolymer of an olefinically unsaturated compound and carbon monoxide, having a number average molecular weight of at least 5000, to fibres through a spinning aperture, said solution having a polymer content in the range of from 0.1 - 50 %m, b) submitting the thus obtained fibres to a solvent-removal treatment to remove substantially all the solvent, and c) stretching the thus obtained substantially solvent free fibres in an environment having a temperature between the glass-transition temperature of said polymer and (T+20) DEG C, wherein T is the crystalline melting point of the polymer.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 公開特許公報(A) 平2-112413

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)4月25日

D 01 F 6/96
D 01 D 5/006791-4L
8521-4L

審査請求 未請求 請求項の数 10 (全7頁)

⑮ 発明の名称 熱可塑性ポリマー繊維の製造方法及び熱可塑性母材を熱可塑性材料から成る繊維で強化した複合材

⑯ 特 願 平1-244882

⑰ 出 願 平1(1989)9月20日

優先権主張 ⑱ 1988年9月22日 ⑲ イギリス(GB) ⑳ 8822349.0

⑳ 発 明 者 アドリアーン・ウアテ オランダ国、1031・セー・エム・アムステルダム、バトハ
ル・ファン・ペレーン アイスウェヒ・3
㉑ 出 願 人 シエル・インターナシ オランダ国、ザ・ハーグ・2596・ハー・エル、カレル・フ
ヨナル・リサーチ・マ アン・ビュランドトラーン・30
ートスハツペイ・ベ
ー・ヴェー

㉒ 代 理 人 弁理士 川口 義雄 外2名
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

熱可塑性ポリマー繊維の製造方法及び熱可塑性母材を熱可塑性材料から成る繊維で強化した複合材

2. 特許請求の範囲

- (1) a) 少なくとも5000の数平均分子量を有するオレフィン不飽和化合物と一酸化炭素との交互コポリマーの、ポリマー含量が0.1~50%である溶液を紡糸開口に通して紡糸し、繊維とすること、
b) 得られた繊維に溶剤除去処理を施し、溶剤を実質的に除去すること、及び
c) 実質的に溶剤を含有しなくなった繊維を、前記ポリマーのガラス転移温度と該ポリマーの結晶融点Tより20度高い温度(T+20)℃との間の温度を有する環境で延伸することを含む熱可塑性ポリマー繊維の製造方法。

(2) ポリマーがエチレン/一酸化炭素コポリマーであることを特徴とする請求項1に記載の方法。

(3) ~~交互~~コポリマーの数平均分子量が少なくとも10⁴であることを特徴とする請求項1または2に記載の方法。

(4) エチレン/一酸化炭素コポリマーの数平均分子量が10⁴を上回ることを特徴とする請求項2または3に記載の方法。

(5) ポリマー溶液中に存在する溶剤がヘキサフルオロイソプロパノール、 α -クレゾール、またはこれらの混合物であることを特徴とする請求項1から4のいずれか一項に記載の方法。

(6) ポリマー溶液の溶剤成分が少量の非溶剤を含むことを特徴とする請求項1から5のいずれか一項に記載の方法。

(7) ポリマー溶液のポリマー含量が0.25~20%であることを特徴とする請求項1から6のいずれか一項に記載の方法。

(8) 溶剤含有繊維を該繊維の溶剤成分のための抽出液を含有する溶に通すことによって溶剤の除去を行なうことを特徴とする請求項1から7のいずれか一項に記載の方法。

(9) 熱可塑性母材を熱可塑性材料から成る繊維で強化した複合材であって、^{繊維}繊維は請求項1から8のいずれか一項に記載の方法を用いて製造されたものであり、熱可塑性母材は前記繊維を構成するコポリマーの数平均分子量より小さい数平均分子量を有する一酸化炭素とオレフィン不飽和化合物との交互コポリマーを含むものであることを特徴とする複合材。

(10) 繊維はエチレン／一酸化炭素コポリマーから製造されたものであり、母材は繊維コポリマーの結晶融点より少なくとも15℃低い結晶融点を有するエチレン／プロピレン／一酸化炭素コポリマーを含むものであることを特徴とする請求項9に記載の複合材。

はゲル紡糸である。これらの方法は、紡糸前にポリマーを適当な溶剤または溶剤ブレンドに溶解させる点で溶融紡糸法に異なり、この溶解ステップによってポリマー分子の絡み合いをより良く解くことができる。溶融紡糸法との相違点として更に、著しく大きい分子量のポリマーの加工が可能となる点が挙げられ、このことは、ポリマーの分子量が大きいことはそのポリマーをベースとする製品の機械特性に有利に影響することが知られているので、繊維生産にとって付加的な利点であると看做される。

1987年4月28日～30日にオランダで開催された Rolduc Abbey Polymer Meetingでのポスター展示で、Snoek等は、ゲル紡糸した超高分子量ポリエチレンでは例えば最大延伸比が80であるといった優れた成果が得られたのに対し、ポリアミド及びポリエステルのような極性ポリマーを用いて同様の実験を行なったところ、対応する溶融紡糸繊維

3. 発明の詳細な説明

本発明は、熱可塑性ポリマー繊維の製造方法に係わる。本発明はまた、上記繊維を用いて製造した複合材にも係わる。

熱可塑性ポリマー繊維は、場合により高い強度を有し、かつ重量が少ないという非常に興味深い性質に関して多くの注目を集めている。このような性質のために上記繊維は、自動車タイヤ及び構造部材などの多くの用途で強化材として広く用いられている。

通常、所与のポリマーに関して、このポリマーで製造した繊維の性能特性は特に紡糸した繊維を延伸する際に達成され得る、以後延伸比と呼称する延伸の程度に関連すると認められ、延伸比はポリマー分子の絡み合いを良く解くことによって大きくすることができる。

上記のような性能特性を有する熱可塑性ポリマー繊維の製造に通常用いる方法は、溶液紡糸また

において得られるのと非常に類似した延伸比、即ち6～7の延伸比しか達成できなかったと報告している。報告された結果から、特に極性ポリマーベースの繊維は通常ポリオレフィンベース繊維のような非極性ポリマーをベースとする繊維よりも優れた付着特性を示すことから、極性ポリマーをベースとする熱可塑性ポリマー繊維の製造にはなお改良の余地が有ることは明らかである。

広範な研究及び実験を続けた結果本発明人は、驚くべきことに、溶液紡糸法でさわめて適当に加工することができ、かつ上段で言及した極性熱可塑性ポリマーをベースとする繊維において達成され得る延伸比よりはるかに大きい延伸比、即ち10～30の延伸比を有する繊維をもたらすような極性熱可塑性ポリマーを発見した。

従って本発明は、

a) 少なくとも5000の数平均分子量を有するオレフィン不飽和化合物と一酸化炭素との交互コ

ポリマーの、ポリマー含量が0.1~50%である溶液を紡糸開口に通して紡糸し、繊維とすること。

b) 得られた繊維に溶剤除去処理を施し、溶剤を実質的に脱て除去すること、及び

c) 実質的に溶剤を含有しなくなった繊維を、前記コポリマーのガラス転移温度と該コポリマーの結晶融点Tより20度高い温度(T+20)℃との間の温度を有する環境で延伸すること

を含む熱可塑性ポリマー繊維の製造方法を提供する。

本発明の説明において“溶液”という語は、液中でポリマー分子同士の相互作用が生じし得るポリマー溶液を意味し、上記相互作用は濃度にも関連し得る。記号“%”は質量パーセンテージを表す。

本明細書中に用いた“繊維”という語はいずれも、モノフィラメント繊維及びマルチフィラメン

本発明の方法で用いるのに特に適した熱可塑性ポリマーはエチレンと一酸化炭素とのコポリマー、及びポリマー鎖におけるエチレン対プロピレンのモル比が好ましくは少なくとも3:1であるエチレンとプロピレンと一酸化炭素とのターポリマーである。ほかに、適当なターポリマーとしてエチレン及び一酸化炭素とブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネン、デセン、ドデセン、スチレン、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、ビニルアセテート、ウンデセン酸、ウンデセノール、6-クロロヘキセン、N-ビニルピロリドン、及びビニルホスホン酸のジエチルエステルとのターポリマーを挙げることができ、ただしその際ポリマー高分子中のエチレンとその他の不飽和モノマーとのモル比は少なくとも3:1、好ましくは少なくとも8:1である。

上記のような好ましい交互コポリマーは少なくとも 10^4 の数平均分子量を有する。上記交互コ

ト繊維を含めた繊維を意味する。“交互コポリマー”とは、高分子中のCO単位がオレフィン由来の単位と交互に配列されているコポリマーのことである。即ち、高分子鎖中で各CO単位の間に、例えばエチレンのようなオレフィンの単位が1つずつ位置する。コポリマーは、一酸化炭素と特定の1種のオレフィン、好ましくはエチレンとの真のコポリマーであっても、あるいはまた一酸化炭素と2種以上のオレフィン、例えばエチレン及びプロピレンとのコポリマーであってもよい。後者の場合、好ましくはエチレンを主要オレフィンとして用いる。該当する交互コポリマーは、例えばヨーロッパ特許公開第121965号、第213671号及び第229408号並びに米国特許第3914391号からそれぞれ自公知であり、同様に触媒共重合によるその製造方法もこれらの参考資料から知られている。適当な重合触媒はパラジウム/ホスフィン系をベースとする。

リマーの中で特に好ましいのは、 10^4 を上回る数平均分子量を有する、一酸化炭素及びエチレンをベースとする交互コポリマーである。そのような高分子量ポリマーの調製は、ヨーロッパ特許公開第89200566.1号において発明の対象とされている。

例えば過酸化物遊離基触媒を用いて生成する、交互構造を示さない他の公知エチレン/COコポリマーは本発明では用いない。

溶液紡糸またはゲル紡糸で紡糸開口から出てくる繊維は通常、溶剤含量が高いため、容易な取り扱いが可能となるほどの十分な強度を有しない。場合によっては、溶剤含有繊維の扱い易さは冷却によって改善可能である。この方法は、例えば紡糸を高温で行なう場合に適用し得る。紡糸した繊維を冷却すると、ポリマー溶液の調製で適当な溶剤系を用いてあればポリマー溶液はゲル化し、それによって繊維の扱い易さが向上する。ゲル化した繊維には、その形状を最終的な形状に転換する

べく延伸を行なう前にいずれかの段階で溶剤除去処理を施さなければならない。繊維の扱い易さはしばしば溶剤除去処理によって改善できる。そのような処理の一方法では、例えば熱気が吹き抜けることができるようにしたシャフトに溶剤含有繊維を通し、それによって溶剤の全部または一部を蒸発させて溶剤の除去を行なう。

本発明の方法で好ましく用い得る別の溶剤除去法では溶剤含有繊維を、同時にポリマーを溶解させることなく該繊維から溶剤成分を抽出し得る液体を含有する浴に通す。

ポリマー溶液の溶剤成分としては、先に述べたようなポリマーと組み合わせることにより溶液紡糸法またはゲル紡糸法で加工できるポリマー溶液が得られるのであれば原則としていかなる物質も用い得るが、ポリマー溶液の溶剤成分を選択する時に紡糸工程実施の際の諸条件も勘案することは当業者には理解されよう。

繊維製造に用いるポリマー組成物の性質に従って上掲非溶剤の殆どを、抽出による繊維の溶剤除去処理のための抽出剤として好ましく用いることができる。溶剤除去処理用の抽出剤として好ましいのはアセトンである。

溶液のポリマー含量は好ましくは0.25~20%wで、更に好ましくは0.5~10%wである。

本発明の方法で製造した、実質的に溶剤を含有しない繊維をポリマーのガラス転移温度より僅かに高い温度を有する環境で既に延伸することは原則として可能であるが、そのような条件下での延伸を経済的に実施可能な方法の一部として構想することは非常に困難である。従って実際には、延伸はかなり高い温度で行なう。好ましくは、環境の温度は $(T-100) \sim (T+10)^{\circ}\text{C}$ であり、更に好ましくは $(T-50) \sim T^{\circ}\text{C}$ である。繊維延伸の環境は、有機または無機の油または油性物質といった液体環境であっても、酸系、窒素系、空気、二酸化炭素、

ポリマー溶液のベースとしてただ1種の溶剤を用いるほかに溶剤ブレンドを用いることも可能であり、その際個々の溶剤の、例えば沸点及び/または溶解力は同じであっても異なってもよい。

本発明の方法で用いるポリマー溶液の調製に有利に用い得る溶剤には、ヘキサフルオロイソプロパノール、*n*-クレゾール、及びこれらの混合物が含まれる。場合によっては、それ自体は先に述べたような交互コポリマーの非溶剤であると看做され得る幾つかの溶剤を少量、上記溶剤と組み合わせることで有利に用いることが可能である。そのような物質には、トルエンのような芳香族炭化水素；メタノール、エタノール及びイソプロパノールのような低級脂肪族アルコール；*n*-ヘキサン及びイソオクタンのような脂肪族炭化水素；アセトン及びメチルエチルケトンのようなケトン；並びに硫酸及び酢酸のような酸が含まれる。好ましい非溶剤はエタノールである。

または不活性ガスの1つといった気体環境であってもよい。好ましくは、この環境はポリマー繊維に対して不活性である。延伸工程実施のための不活性気体環境として好ましいのは窒素である。

延伸は、1段階で実施することも2つ以上の段階を経て実施することもできる。後者の作業モードの場合、通常は先行段階の温度の方が後続段階の温度より低い。

必要であれば、先に述べたような交互コポリマーをベースとする繊維は1種以上の、酸化防止剤、安定剤、加工助剤、染料等のような補助物質を適量含有し得る。1種以上の上記補助物質の存在が必要である場合、当該物質はポリマー溶液調製の間にか、またはその後により有利に導入することができる。

本発明の方法で製造した繊維は強化材または構造材として、例えば比較的硬質でない、または比較的安価である材料から成る、任意に(予備)成形

したシートに用いるなど従々に適用できる。特に、溶解紡糸法のような他の公知の繊維製造方法で加工するポリマーに比べてより高温で融解し、かつより粘弾であるポリマーを繊維に加工し得る点が有利である。

強化するべき基材もポリマーであることがきわめて好ましく、その際該ポリマーは繊維と適合可能で、かつ繊維に良好に付着するものであるべきである。本発明は、熱可塑性母材を熱可塑性材料から成る繊維で強化した複合材も提供し、この複合材は、強化繊維を本発明の方法で製造したこと、及び熱可塑性母材が強化繊維を構成するコポリマーの数平均分子量より小さい数平均分子量を有する一酸化炭素とオレフィン不飽和化合物との交互コポリマーを含むことを特徴とする。

好ましくは、強化繊維はエチレン／一酸化炭素コポリマーで製造したものであり、母材は繊維コポリマーの結晶融点より少なくとも15℃低い結晶

ブル上のジャーまたはボトル内の所望溶剤に約20℃で溶解させて、粘度 $10^4 \sim 10^5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ を有するポリマー溶液を調製した。

繊維の紡糸： 様々なポリマー溶液を、内径1.75mmの300mmテフロン細管と接続した20mlシリンジと組み合わせた電動シリンジインジェクターを用いて紡糸した。1.3mmまたは1.75mmの直径を有し、紡糸開口として機能する細管の自由端部を抽出浴の上方に、開口面が浴表面に対して平行となるように配置した。突き出し装置の設定を変更することによって、ポリマー溶液を細管から抽出浴内へと突き出す速度を変更することができた。この速度は以後直線紡糸速度と呼称する。繊維が抽出溶剤としてアセトンを含む抽出浴中で通った距離は約1.20mであり、一方浴から、実質的に溶剤を含むしなくなった繊維を巻き取るリールまでの距離は1.50mであった。

繊維の延伸： 繊維を、後に示すような温度の室

融点を有するエチレン／プロピレン／一酸化炭素コポリマーを含む。別の適当な母材は、約220℃の融点を有するポリプロピレンである。

上述のような複合材は、温度を良好に制御でき、かつ臨界的な繊維外形寸法が無い圧縮成形によって製造するのが好適である。製品は強化繊維と母材との間の濡れ性に優れ、母材のみの場合より大きい引っ張り強さ及びモジュラスを有する。別の紡糸技術、例えば溶解紡糸で製造した繊維を用いて同様の複合材を製造することは可能であろう。しかしその場合、優れた強化特性のために必要な高い融点、粘度及び分子量を有する材料から成る繊維は用い得ない。複合材の繊維含有量は、母材の質量に基づいて少なくとも5%が適当で、好ましくは10～20%である。

本発明を、実施例を参照して更に詳述する。実施例に関して次の諸データを提示する。

溶液の調製： 適当量のポリマーをローラーテ-

ーを満した長さ20cmの延伸室または延伸炉内で延伸した。延伸は一段または二段延伸法で実施し、後者の作業モードの場合は2つの同等炉で延伸し、その際中間で繊維を冷却した。ロール速度の調節によって延伸の程度を調節した。一段延伸では巻き取り速度を2m/minに固定し、一方二段延伸では繊維を炉内に0.16m/minの速度で導入した。

繊維の試験： 最大容量2000gのワードセルを具備した卓上型引っ張り試験機を用いて繊維のモジュラス及び引っ張り強さを測定することにより、繊維の潜在的な性能特性を試験した。クロスヘッド速度100mm/minでモジュラスを決定し、引っ張り強さの決定には500mm/minのクロスヘッド速度を用いた。試験に先立ち、試料を温度23℃及び相対湿度50%で少なくとも24時間コンディショニングした。

試験ポリマー： 繊維の製造には次のポリマーを用いた。

A: 融点(T_m)約260℃、 $M_n \geq 10^5$ のエチレン/CO

コポリマー

B: T_m 約 280℃, $\bar{M}_n = 1.3 \times 10^5$ のエチレン/COコ
ポリマー

C: T_m 約 218℃, $\bar{M}_n = 4.6 \times 10^4$ のエチレン/プロ
ピレン/COターポリマー

実施例1~7

次の表1に示したような組成のポリマー溶液を
約20℃で紡糸し、絞って抽出浴に通した。実質的
に溶剤を含有しなくなった繊維を表1に示したよ
うな諸条件下に延伸した。表1には繊維を試験し
た結果も示す。

実施例1~3は、溶剤の組成が繊維紡糸及び繊維
の特性に及ぼす影響を明示している。

実施例3及び4はポリマー組成の影響をポリマー
Aと、ポリマーAとは異なる組成を有するポリマー
Cとによって明示している。ただし、ポリマーCは
 \bar{M}_n もポリマーAより小さい。

実施例2及び5は分子量によるものと思われる影

響を明示している。

実施例5はまた、二段延伸が一段延伸に優る効
果を有することを明示している。

実施例5~7は、非溶剤を含有する溶剤ブレンド
の影響を明示している。

ほぼ総ての実施例で、繊維を延伸する温度の影
響が提示してある。

比較例

ポリマーB及びCを溶解紡糸して繊維を製造した
が、同じ方法でポリマーAから成る繊維を製造す
ることは不可能のようであった。通常、溶液紡糸
した繊維の直径は約30 μ mで、約100 μ mである溶
融紡糸した繊維の直径より小さいようであった。

表 1

実施例	溶剤 (%V-ブレンドの場合)	ポリマー 種類	濃度 (%)	開口直径 (mm)	直接紡糸 速度 (m/h)	延伸 炉内温度(℃)		延伸比	直径 (μ m)	繊維特性 モジュラス (GPa)	引っ張り強さ (GPa)
						第1の炉	第2の炉				
1	HFIPA*	A	1	1.75	10	250	—	14	40	9.0	0.6
						255	—	16	33	12.2	0.9
						280	—	19	31	14.9	0.9
2	HFIPA n-クレゾール	A	1	1.75	10	250	—	24	30	22.6	1.0
						255	—	20	30	20.2	1.3
						265	—	26	30	16.9	1.0
3	HFIPA n-クレゾール	A	1	1.75	10	250	—	13	32	10.6	1.0
						255	—	17	30	12.4	0.9
						280	—	19	26	20.8	1.0
						265	—	26	23	20.8	1.1
4	HFIPA n-クレゾール	C	8	1.75	10	215	—	15	62	9.9	0.7
5	HFIPA n-クレゾール	B	3.5	1.30	16	250	—	18	40	8.8	1.0
						250	255	10/1.9***	35	14.1	1.3
						250	260	10/2.1	34	15.2	1.4
						250	205	10/2.1	32	13.7	1.2
6	HFIPA エタノール	B	3.5	1.30	16	245	255	10/1.9	30	18.2	1.4
						245	265	10/2.5	27	25.1	1.5
7	HFIPA n-クレゾール エタノール	B	3.5	1.30	16	245	255	10/2.1	23	25.0	1.7
							265	10/2.5	24	26.9	1.8

*: 溶液は0.5% (ポリマーに基づく) のIsonol CP(商標)及び0.5% (Irganox 1078(商標))を含有。

** : 溶液は0.05% (溶液に基づく) のIsonol CP(商標)及び0.05% (Irganox 1078(商標))を含有。

***: 第1の炉での延伸比は10、第2の炉での延伸比はスラッシュ(/)後方の値。

実施例8

実施例4で用いたコポリマーCを15% α (コポリマーCの質量に基づく)の、先の諸実施例で用いたポリマーBと同じエチレン/COコポリマーから成る細断繊維と乾燥混合した。繊維の直径は30 μ mであり、またその長さは0.5~1.0cm内外であった。混合物を3バールで1分間、及び45バールで2分間温度233℃で圧縮成形し、シートとした。

ASTM D38M-81 (die M1)に従って試験したところ、厚み3.0mmのシートは68MPaの引っ張り強さと1.9GPaの引っ張りモジュラスとを有した。同一条件下に成形及び試験したが、繊維での強化は行なわなかった同様シートの引っ張り強さは58MPa、引っ張りモジュラスは1.6GPaであった。

代理人 弁理士 川口 義雄
代理人 弁理士 中村 至
代理人 弁理士 船山 武

第1頁の続き

⑦発明者	ヨセフス・フベルツ・フアン・デエオールセン	オランダ国、1031・セー・エム・アムステルダム、バトハアイスウエヒ・3
⑧発明者	フランシスクス・イハナティウス・マリア・ウエセル	オランダ国、1031・セー・エム・アムステルダム、バトハアイスウエヒ・3